

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА И ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Рябчиков П.В.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянное совершенствование технологии цементного бетона не могло обойти уникальное открытие современной физики – технологии получения наноструктурированных материалов, характеризующихся особыми свойствами по причине своеобразия их структурного строения и соотношения размеров: сечение (которое может быть менее 1 нм) и длины (до 1 мкм и более). Вследствие этого нитеобразные (трубчатые) углеродные наноматериалы (УНМ), с одной стороны, характеризуются огромным сосредоточенным у окончаний (вершин, изломов трубок) энергетическим потенциалом, а с другой – высокой прочностью на растяжение. В этой связи появилась идея улучшения физико-механических свойств цементного бетона за счет введения в его состав УНМ. Можно предполагать, что введение их в бетон будет эффективно по причине высокого энергетического потенциала частиц УНМ и близости их типоразмеров, по отношению к размерам, начально формирующихся в процессе взаимодействия клинкерных минералов цемента с водой затвердения кристаллогидратов (~ 8,0...25,0 нм). В результате возможны изменения в развитии процесса гидратации цемента, а также в становлении спонтанно формирующейся структуры кристаллогидратных новообразований в цементном камне (бетоне). Реализация и развитие этой идеи проходило в БНТУ на базе кафедры «Технология бетона и строительные материалы» и ее научно-исследовательской лаборатории (НИИЛ БнСМ). Она базируется на изобретенных белорусскими учеными-физиками (академик С.А. Жданок, А.В. Крауклис, П.П. Самцов и др.) и реализованных в нашей стране способах и оборудовании для получения разных видов углеродных наноматериалов.

В институте «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова» НАН Беларуси, был разработан уникальный способ их получения в плазме высоковольтного разряда и создание соответствующего оборудования для реализации технологии производства УНМ [1, 2]. Дальнейшее ее совершенствование позволило запатентовать способ получения углеродного наноматериала [3] в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления (ВВРАД) при оптимальном составе газовой смеси – CH_4 : воздух = 1:(2,4...2,5), с последующей химической обработкой, что обеспечило существенное повышение выхода УНМ и снижение содержания аморфного углерода в итоговом материале.

В литературных источниках, отражающих проблематику получения, изучения и возможного применения углеродных наноматериалов, приводятся данные о широкой гамме уникальных свойств этих материалов. С позиций применения УНМ в цементном бетоне безусловный интерес представляет их возможное влияние на взаимодействие цемента с водой и формирование структуры и свойств бетона.

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ УНМ

В исследованиях использовался портландцемент белорусских цементных заводов: ОАО «Красносельскстройматериалы», ОАО «Кричевцементошифер» и ОАО «БЦЗ».

Использовались разновидности УНМ, полученные институтом «ИТМО» им. А.В. Лыкова НАН Беларуси по разным технологиям и из различающегося исходного сырья под кодовыми наименованиями в виде порядкового номера вещества.

Нормальная густота (водопотребность) цемента. Экспериментально определяли коэффициент нормальной густоты – $K_{нр}$ (водоцементного отношения цементного теста нормальной густоты) по ГОСТ 310.3-76 [4], по прибору Вика.

Из экспериментальных данных следует, что введение в цемент вещества УНМ как в сухом, так и в суспензионном виде практически не изменяет величин коэффициента нормальной густоты вяжущего. Колебания значений в тысячных долях (достигают 1 % от исходных значений водопотребности) связаны с возможными незначительными отклонениями в условиях выполнения конкретных экспериментов.

Сроки схватывания цемента. Изменение сроков схватывания под влиянием УНМ определяли по стандартной методике ГОСТ 310.3-76 с помощью прибора Вика на тесте нормальной густоты. Результаты экспериментов свидетельствуют о наличии тенденции к сокращению (до 10...12 %) сроков схватывания цементного теста с твердофазным и суспензионным УНМ-1. Несмотря на относительно небольшое сокращение сроков схватывания, эта тенденция благоприятна с позиций возможного ускорения гидролизно-гидратационного процесса и связанного с ним коагуляционного структурообразования, т. к. на этой основе затем развивается процесс формирования кристаллогидратов, определяющий темп роста (кинетику) и уровень прочности цементного камня.

Введение УНМ, полученного из органических веществ и, особенно, содержащего ПАВ, существенно увеличило сроки схватывания цемента с добавкой (до 40 %), в сравнении с чистым вяжущим. Это свидетельствует о «торможении» процессов взаимодействия цемента с водой (очевидно, за счет наличия остаточных продуктов органических веществ в УНМ-торф и эффекта от пластифицирующего компонента в УНМ-ПАВ) и может сопровождаться замедлением темпа роста прочности цементного камня.

Равномерность изменения объема цемента. Проверка данного показателя по методике ГОСТ 310.3-76, т. е. с пропариванием образцов-«лепешек» из теста нормальной густоты, показала, что введение в цемент всех исследуемых разновидностей УНМ до 0,1 % от его массы не вызывает неравномерности изменений объема. В отдельных случаях по центральной части образцов-«лепешек» цементного камня ПЦ М400-Д20 проявились усадочные трещины, что не является признаком дефектности по равномерности изменения объема (допускается по стандарту) и связано с наличием в этом вяжущем до 20 % минеральной добавки, вызывающей рост усадочных деформаций.

Активность цемента. Активность цемента (на примере ПЦ400-Д20 ОАО «Кричевцементношифер») определяли по стандартной методике ГОСТ 310.4-81 [4].

Результаты испытаний, приведенные в таблице 1, показывают, что как при твердении образцов в воде, так и при определении прочности после их пропаривания наиболее эффективной оказалась разновидность добавки углеродного материала УНМ-1.

Таблица 1 – Результаты испытаний при различных условиях твердения образцов

Разновидность вещества УНМ	Дозировка, % от МЦ	Прочность раствора, МПа:	
		При изгибе:	На сжатие:
А. Водное твердение			
Контр.	-	7,63	40,4
УНМ-1	0,025	7,75	41,8
УНМ-1	0,05	7,88	46,7
УНМ-1	0,10	7,91	46,2
УНМ-1 (сусп.)	0,05	7,77	44,2
УНМ-ПАВ	0,05	5,82	30,0
УНМ-торф	0,05	6,50	36,8
Б. После пропаривания			
Контр.	-	3,51	25,9
УНМ-1	0,025	3,70	26,3
УНМ-1	0,05	3,92	33,7
УНМ-1	0,10	3,71	33,8
УНМ-ПАВ	0,05	3,69	25,8
УНМ-торф	0,05	3,83	22,6

Её рациональная дозировка составила ~ 0,05 % от массы цемента, при которой «активность цемента» (прочность на сжатие) при твердении в воде возросла на ~ 15,6 %. После пропаривания образцов эффект оказался выше и достиг ~ 30 %.

В целом, результаты экспериментов свидетельствуют о неоднозначном влиянии вещества УНМ, полученного разными способами, на прочностные характеристики цемента. Вместе с

тем можно констатировать: введение в цемент некоторых разновидностей УНМ позволяет повысить его активность, что подтверждает выявленный рост прочности образцов цементно-песчаного раствора стандартизированного состава. Уровень роста прочности явно зависит от вещественного состава добавки, что требует выполнения исследований с целью выявления причин и закономерностей данной взаимозависимости.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Влияние твердофазных, суспензионных и полученных из органических исходных углеродных наноматериалов. В качестве вяжущего для данных экспериментов использовали цемент марки ПЦ 500-Д0 ОАО «Красносельскстройматериалы». Исследования выполнены с оценкой прочности цементного камня на сжатие образцов-кубов 20x20x20 мм, изготовленных из теста нормальной густоты, твердевших в стандартных (нормально-влажностных: температура 20 ± 3 °С; влажность ≥ 90 %) условиях, а также после пропаривания (по режиму: выдержка после изготовления 2,0 ч в нормально-влажностных условиях, подъем температуры и выдержка 4,0 ч в бачке над кипящей водой и охлаждение при комнатной температуре в течение 1,0 ч) в соответствии с основными положениями методики «ЦНИИПС-2».

Результаты экспериментов, частично представленные на рисунках 1–4, свидетельствуют о неоднозначном влиянии разновидностей УНМ на прочность цементного камня. Для наглядности прочность цементного камня приведена в относительной величине. За 100 % приняты значения прочности контрольных образцов «чистого» цементного камня при соблюдении правила «прочих равных условий».

Из результатов испытаний твердофазных и суспензионных УНМ, представленных на рисунках 1, 2, следует, что устойчивый положительный эффект, выраженный ростом прочности цементного камня во все сроки твердения в нормально-влажностных условиях, проявила добавка, получившая маркировку УНМ-1 (вводимая в цементное тесто как в твердофазном состоянии, так и в виде суспензии на ее основе). Суспензионные добавки № 3, № 4 и № 5 проявили либо неоднозначный, либо отрицательный эффект.

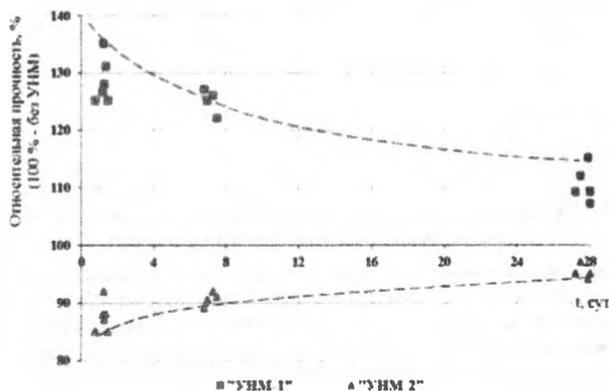


Рисунок 1 — Прочность цементного камня с «УНМ-1» и «УНМ-2» (дозировка — 0,05 % от МЦ) при нормально-влажностном твердении

Из данных рисунков 1, 2 также следует, что прирост прочности в первые 24 ч более значителен, достигая (35...45) %, а затем закономерно снижается, составляя к 28-м суткам твердения в наибольших результатах (15...20) %, относительно образцов без УНМ. Эти данные свидетельствуют об интенсификации процессов взаимодействия цемента с водой в их присутствии, проявляющихся в большей мере в ранние сроки твердения цемента.

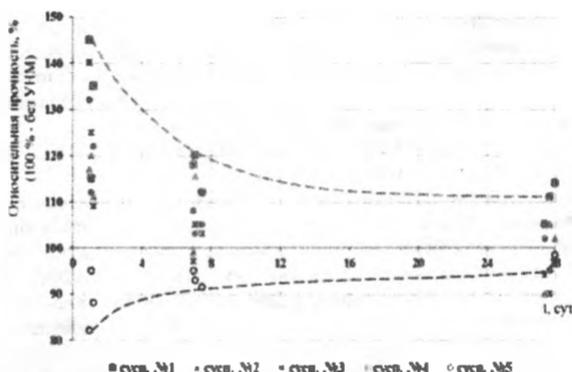


Рисунок 2 – Прочность цементного камня с суспензионными УНМ (дозировка 0,05 % от МЦ по сухому веществу) при нормально-влажностном твердении

Данные рисунка 3 указывают на наличие оптимума в дозировке разновидности углеродного наноматериала УНМ-1. Очевидно, что оптимум дозировки приходится на ее содержание в количестве 0,05 % от массы цемента.

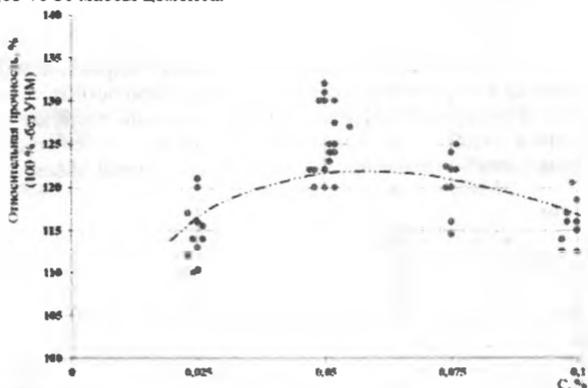


Рисунок 3 – Прочность цементного камня с УНМ-1 при различной дозировке для нормально-влажностного твердения

Влияние добавок, полученных из органических материалов. Исследовали изменения прочности цементного камня на сжатие под влиянием УНМ, полученных из органических веществ – древесных опилок хвойных пород дерева (УНМ-оп) и торфа (УНМ-торф). В остальном методика исследований соответствовала методикам проведения предыдущих испытаний. Некоторые результаты экспериментов приведены на рисунке 4.

Анализ приведенных данных показывает, что во всех случаях использования испытанных разновидностей УНМ, полученных из отходов деревообработки (в дозировке (0,05...0,5) % от МЦ), прочность цементного камня, твердевшего в нормально-влажностных условиях, снижается во все сроки твердения относительно прочности контрольных (без нановеществ) образцов. Очевидно, это вызвано тем, что в материале испытанных разновидностей нановеществ присутствуют органико-минеральные компоненты, сдерживающие реакции гидратации цемента с водой и, как следствие, «тормозящие» развитие процессов гидратации и образования кристаллогидратов клинкерных минералов вяжущего. В результате замедляются темп твердения и связанный с ним рост прочности цементного камня.

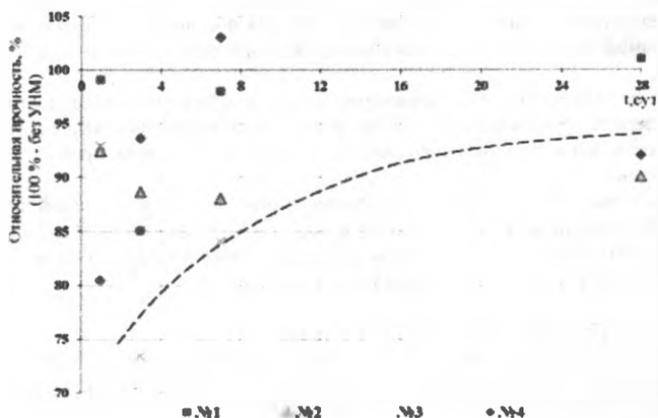


Рисунок 4 – Прочность цементного камня с «УНМ-оп» (дозировка – 0,05 % от МЦ) при нормально-влажностном твердении

Результаты экспериментов с углеродным наноматериалом, полученным на основе торфа, не однозначны. Экспериментально установлено, что разновидность «УНМ-торф 1» оказывает положительное влияние на процессы, сопровождающие твердение цемента, и отражается в росте прочности цементного камня (в нормально-влажностных условиях и после пропаривания); разновидность «УНМ- торф 2» привносит обратный эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальная оценка влияния УНМ на физико-технические свойства цемента показала, что исследованные разновидности УНМ (в дозировке от 0,001 % до 0,1 %, а некоторые виды до 0,5 % от массы цемента) не оказывают практического воздействия на нормальную плотность (водопотребность) цемента и равномерность изменения его объема. При этом сокращаются сроки схватывания (на 5... 10 %) для УНМ-1 (твердофазного и суспензионного) и увеличиваются (на 10... 15 %) для УНМ-торф и УНМ-оп, полученных из органического сырья по оригинальной технологии (отличающейся от технологии получения УНМ-1). Кроме этого, введение УНМ-1 способствует росту активности цемента (прочность на сжатие твердевших в воде стандартизированных образцов цементно-песчаного раствора) до ~ 15,6 %, а УНМ-торф и УНМ-ПАВ снижают ее на ~ 9,0 % и ~ 25,0 %, соответственно.

Анализ результатов экспериментальных исследований влияния различных УНМ на прочность цементного камня позволяет сделать следующие выводы.

Несмотря на существенный (а в отдельных случаях и взаимоисключающий) разброс величин прочности (на сжатие) образцов цементного камня можно проследить и определенные закономерности влияния УНМ на его прочность.

Среди порошкообразных веществ однозначно проявила эффективность добавка УНМ-1 в нормальных условиях твердения цементного камня и при дозревании после пропаривания; прирост прочности к 28 сут. составил ~ 10... 15 %.

Среди суспензионных УНМ более эффективной (несмотря на ряд отрицательных результатов) оказалась добавка, полученная на основе УНМ-1.

Добавки УНМ-оп, полученные на основе древесных опилок, оказались неэффективными.

Добавки УНМ-торф, полученные на основе торфа, оказали неоднозначное воздействие на прочность образцов: твердевшие в нормальных условиях снизили прочность; пропаренные – показали ее рост. При этом существенное влияние оказала дозировка вещества: оптимум соответствует ~ 0,05 % от МЦ, что подтверждается и для остальных УНМ по результатам испытаний в целом.

Анализируя полученные данные, а также теоретические аспекты твердения и роста прочности цементного камня, можно сказать, что для обеспечения эффекта в твердеющем цементном камне (а, значит, в бетоне) целесообразны две разновидности УНМ (или их комбинация).

Во-первых, в виде наночастиц концентрированного, с большой поверхностной энергией, «точечного» заряда, что обеспечило бы ускорение образования кристаллогидратов клинкерных минералов и, как следствие, повысило бы темп роста и уровень прочности (плотности) цементного камня.

Во-вторых, в виде отдельных волокнообразных «нитей», волокон длиной, превышающей размеры образующихся кристаллогидратов (размером $\sim (8 \dots 25) \times 10^{-9}$ м), что обеспечило бы «армирующий» эффект наноструктуры новообразований в твердеющем цементном камне с соответствующим ростом прочностных характеристик бетона.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Жданок, С.А. Синтез углеродных нанотрубок в неравновесных условиях / С.А. Жданок [и др.] // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: сборник научных трудов – Минск: Национальная академия наук Беларуси; Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, 2005. – С. 32–40.

2. Плазмохимический реактор конверсии углеводородов в электрическом разряде: пат. 3125 Респ. Беларусь, В 01J 19/00 / С.А. Жданок, А.В. Крауклис, А.В. Суворов, П.П. Самцов, К.О. Борисевич; заявитель ГНУ «Институт тепло-и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № u 20060206; заявл. 04.04.2006; зарег. 01.08.2006; опубл. 30.10.2006 // Нац. Центр інтэлектуал. уласнасці: афіцыйны бюл. – 2006. – № 5. – С. 146.

3. Способ получения углеродного наноматериала: пат. 10010 Респ. Беларусь, МПК (2006) C01 B 31/00, D 01 F9/12, B 82B 3/00 / С.А. Жданок, А.П. Солнцев, А.В. Крауклис, И.Ф. Буюков; заявитель ГНУ «Институт тепло-и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № а 20050321; заявл. 31.03.2005; зарег. 27.08.2007; опубл. 30.12.2007 // Нац. Центр інтэлектуал. уласнасці: афіцыйны бюл. – 2007. – № 6. – С. 117.

4. Цементы. Методы испытаний: ГОСТ 310.1-76–ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.5-88, ГОСТ 310.6-85. – Введ. 01.01.76 – Москва: Министерство промышленности строительных материалов СССР, 1976. – 42 с.